

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07315881 A**

(43) Date of publication of application: **05.12.95**

(51) Int. Cl

C03C 17/34

C03C 25/02

(21) Application number: **06127088**

(22) Date of filing: **18.05.94**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**

(72) Inventor: **NAGANAMI TAKESHI**

(54) FORMATION OF OVERCOAT FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method of forming an overcoat film having a combination of surface protection and water resistance on a transparent conductive film which is made of fine particles of ITO(indium tin oxide) and capable of shielding electric field leakage.

CONSTITUTION: A transparent conductive film which is

composed of fine particles of ITO and an alkyl silicate as a binder is formed on the base plate. Then, the base plate having the conductive film is coated with a solution containing 1-25wt.% of an alkyl silicate, at least 60wt.% of an organic solvent and a polymerization catalyst to form an overcoat film. The film is dried, fired at 120 to 200°C and irradiated with ultraviolet rays.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-315881

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 3 C 17/34
25/02

識別記号

庁内整理番号

Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-127088

(22) 出願日 平成6年(1994)5月18日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 長南 武

千葉県市川市国分1-22-13

(74) 代理人 弁理士 鶴田 朝雄

(54) 【発明の名称】 オーバーコート膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 漏洩電界のシールドが可能なITO微粒子からなる透明導電膜に対し表面保護及び耐水性を兼ね備えたオーバーコート膜の形成方法を提供する。

【構成】 アルキルシリケートをバインダーとするインジウム錫酸化物微粒子からなる透明導電膜を形成した基板上に、オーバーコート膜形成用塗布剤として1~25重量%のアルキルシリケートと、少なくとも60%以上の有機溶媒と、重合触媒とを含む溶液を用い、該塗布剤を塗布して膜を形成し、該膜を乾燥し、120~200℃で焼成し、次いで焼成後の該膜に紫外線を照射するオーバーコート膜の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルシリケートをバインダーとするインジウム錫酸化物微粒子からなる透明導電膜を形成した基板上に、オーバーコート膜形成用塗布剤を用いてオーバーコート膜を形成する方法において、1～25重量%のアルキルシリケートと、少なくとも60%以上の有機溶媒と、重合触媒とを含む溶液からなる塗布剤を塗布して膜を形成し、該膜を乾燥し、120～200℃で焼成し、次いで焼成後の該膜に紫外線を照射することを特徴とするオーバーコート膜の形成方法。

【請求項2】 オーバーコート膜形成用塗布剤のアルキルシリケートがオルトアルキルシリケート、またはその液状縮重合体であることを特徴とする請求項1に記載の形成方法。

【請求項3】 オルトアルキルシリケートのアルキル基が、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載の形成方法。

【請求項4】 有機溶媒がエチルアルコールの単独溶媒、またはメチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、アセトン、ジメチルフォルムアミドから選ばれた1種以上の溶媒とエチルアルコールとの混合溶媒であることを特徴とする請求項1～3に記載のいずれかの形成方法。

【請求項5】 重合触媒が塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸及びアンモニアから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4に記載のいずれかの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、OA機器のディスプレイやブラウン管などの表面に形成する電界シールド用透明導電膜の上に、耐水性に優れたオーバーコート膜を形成させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ブラウン管の表面には、静電気の帯電による埃が付着し易く、また、人体が接触したときに放電して電気ショックを受けるため、帯電防止処理を施することは古くから知られている。殊に、近年のOAの進展により、オフィスに多くのOA機器のディスプレイが導入され、陰極線管(CRT)に近接して作業を行うという環境は珍しい事ではない。コンピューターのCRTに近接して仕事を行う場合には、単に静電気によるCRT表面への埃の付着や電気ショックだけではなく、表示画面が見易く、画像の読取りが容易であり、視覚疲労を感じさせないこと、漏れX線、漏れ電磁界の人体への影響が安全基準をクリアするものでなければならない。

【0003】一般的に、静電気帯電に伴う問題は、CRTの表面に導電膜を被着してアースをとることにより解決されるが、CRTは透過画像の表面のため導電膜は透

明性に優れたものであることが好ましい。すなわち、導電膜中を通過する拡散透過光量が極力少ないことが望ましく、実用のCRTに対しては拡散透過光量と全透過光量との比の百分率で定義されるヘイズ(Haze)値が、おおそ5%以下の極力少ない値であることが要求される。ヘイズ値を減らすには、導電膜中の光散乱源が少ないと共に、膜厚ができるだけ薄いことが必要である。

【0004】画面を見易くするには、CRT表面への防眩(ノングレア)処理や多層膜化によるAR(Anti Reflection)処理を施して、外来光の拡散反射により画像の反射を抑制することが行われる。また、画像を読み易くするには発光色の選定が重要な要素である。

【0005】一方、遮蔽に関し、X線の遮蔽は、X線発生箇所がシャドウマスク付近なので、CRTのガラスにPb、Ba、Srなどの重元素を添加して遮蔽効果を待たせればよい。電磁界は、電子銃周辺から発生し、TVの大型化に伴って益々大きな電磁波が周囲に漏れる傾向にある。磁界の漏れは、逆磁場の印加により防止でき、電界の漏れに対する対応は、帯電防止と同様にCRTガラス表面に透明な導電膜を形成することにより防止できる。

【0006】しかし、電界シールドと帯電防止とは、導電膜に要求される導電性のレベルに大きな差があり、帯電防止には表面抵抗で約 $10^9 \Omega/\square$ 、漏洩電界を防ぐには約 $10^4 \Omega/\square$ 未満の低抵抗の透明導電膜を形成する必要がある。

【0007】上記の様な要求に対応するため、従来より種々の提案がなされている。例えば、真空蒸着及びCVDによりCRTの全面に酸化錫や酸化インジウム等の導電性酸化物の被膜を形成する方法がある。この方法を用いて形成した導電膜は、酸化錫や酸化インジウムの単一組成で構成されるため、素材の導電性がそのままあらわれて電界シールド効果に十分低い抵抗値が得られる。また、膜厚を十分薄く、且つ均一に制御し易く、CRTの解像度を損なうことなく反射防止の処理もし易い。

【0008】ところで、CRT内部は高真空になっているので、ガラスの肉厚を増したり、曲面形状にして大気の圧力に耐えられるよう設計されているため、この状態のCRTを高温度に加熱することはできない。

【0009】従って、実質的な表面被膜形成は、200℃以下の温度で行う必要がある。上記方法はこの点についても問題ないが、各ブラウン管ごとに雰囲気制御して処理しなければならず、表面被膜形成に多大のコストがかかるため、実用的CRT製造には極めて不都合であり、より安価で迅速に行えるコーティング法が望まれている。

【0010】安価なコーティング法として、インク組成物の吹き付けや塗布による方法が知られている。例えば、特開平1-299887号に開示されている様に、酸化錫微粒子、シリカゾル及び有機溶媒からなる帯電防

止処理液をスピンコートにて200℃以下の低温で成膜する方法がある。しかしながら、この方法では、形成した透明導電膜の表面抵抗は約 $10^7 \sim 10^8 \Omega/\square$ であり、帯電防止機能を満たす導電性しか得られず、漏洩電界をシールドするのに必要な導電性には遥かに及ばない。

【0011】この様な観点から本発明者等は、先に、透明性、コート性に優れ、特にCRTの漏洩電界シールドに十分な導電性を与える電界シールド用処理液を提案した(特願平5-81184)。

【0012】すなわち、この処理液は、錫含有量が1~10%で平均粒径50nm以下のインジウム錫酸化物(ITO)微粒子粉末を1~15重量%含有し、結合剤は、アルキル基がメチル、エチル、プロピルのアルキルシリケートであり、インジウム錫酸化物微粒子粉末に対する混合比は、重量比で0.11~0.6であり、極性溶媒中のアルキルシリケート量が0.1~6重量%とする。また、極性溶媒は、N-メチル-2ピロリジノンとエタノール、アセトンテトラヒドロキシフラン、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール、ジメチルホルムアミドの内の1種以上とを含有するものであり、N-メチル-2ピロリジノンが1~20重量%、エタノール等が25~90重量%となるものである。

【0013】ところで、ITO微粒子粉末は水の存在により抵抗値が上がるという難点がある。CRTの置かれる環境が高温高湿であった場合、水分の侵入がITO導電膜を高低抗化・劣化させるという懸念がある。また、膜強度に関しても、ITO導電膜自体の鉛筆硬度は高々3~4H程度であり、CRT表面の硬さとしては不十分である。従って、ITO導電膜の上に、耐水性を向上させるためのオーバーコート膜を形成させる必要がある。

【0014】シリカからなるオーバーコート膜を有する陰極線管の製造方法としては、例えば、特開平4-218247号に開示されているように、フェイスプレート上に導電性領域形成用溶液を塗布し、その表面に30~100℃の加熱水蒸気を当てた後、アルキルシリケートを含むアルコール溶液を塗布し、乾燥する工程からなる方法が知られている。しかし、ITOを用いる電界シールド用導電膜の形成に用いた場合には、加熱水蒸気によりITO自体が劣化するため、抵抗値が上昇するといった致命的な欠点がある。このような観点からITOの低抵抗性を生かし、且つ耐水性に優れたオーバーコート膜の形成が重要である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記課題を解消し、漏洩電界のシールドが可能なITO微粒子からなる透明導電膜の表面保護及び耐水性を兼ね備えたオーバーコート膜の形成方法を提供することにある。

【0016】本発明者等は、漏洩電界シールド可能なITO微粒子からなる透明導電膜を保護するために耐水性

に優れたオーバーコート膜を形成する方法について鋭意研究を重ねた結果、アルキルシリケートからなる膜の塗膜焼成後に、紫外線照射を行うことによりアルキルシリケートの縮重合を促進させることによって、前記目的を達成できる膜形成条件を見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、アルキルシリケートをバインダーとするインジウム錫酸化物微粒子からなる透明導電膜を形成した基板上に、オーバーコート膜形成用塗布剤を用いてオーバーコート膜を形成する方法において、該塗布剤として1~25重量%のアルキルシリケートと、少なくとも60%以上の有機溶媒と、重合触媒とを含む溶液を用い、該塗布剤を塗布して膜を形成し、該膜を乾燥し、120~200℃で焼成し、次いで焼成後の該膜に紫外線を照射することを特徴とする。好ましくは、オーバーコート膜形成用塗布剤のアルキルシリケートとしてオルトアルキルシリケート、またはその液状縮重合体を用い、より好ましくはアルキルシリケートのアルキル基が、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基から選ばれた少なくとも1種であるオルトアルキルシリケートを用いる。そして、有機溶媒として、好ましくはエチルアルコールの単独溶媒、またはメチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、アセトン、ジメチルホルムアミドから選ばれた1種以上の溶媒とエチルアルコールとの混合溶媒を用い、重合触媒として塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸及びアンモニアから選ばれた少なくとも1種を用いる。

30 【0018】

【作用】本発明のオーバーコート膜の形成方法は、アルキルシリケートをバインダーとするITO微粒子からなる透明導電膜を基板にアンダーコートし、この導電膜の上に、アルキルシリケートを主成分とするアルコール溶液を塗布し、乾燥、焼成後、紫外線照射を行うことにより、アルキルシリケートの加水分解・縮重合を促進させることによって、耐水性に優れたオーバーコート膜を形成できる点に特徴がある。

40 【0019】本発明で用いるITO微粒子は、塗膜の透明性の点から平均粒径50nm以下である。

【0020】アルキルシリケートをバインダーとするITO微粒子からなる透明導電膜を形成した基板上へのオーバーコート液の塗布は、基板温度が30~60℃の範囲で行うことが好ましい。基板温度が低すぎると、塗膜形成に時間がかかり、ゴミの付着や塗布後のゴーテイング液流れが生じ、結果的に膜ムラとなる。また、高すぎてもレベリングが悪くなり膜ムラとなるためである。

【0021】オーバーコート膜用のアルキルシリケートとしては、オルトアルキルシリケート、あるいはこれを部分的に加水分解・縮重合させて得られる液状縮重合体

50

が使用される。オルトアルキルシリケートは特に限定されないが、例えばメチル、エチル、プロピルあるいはブチルのような低級アルキル基、または2つ以上の低級アルキル基を有するオルトアルキルシリケートを好ましい例として挙げることができる。アルキルシリケートの加水分解・縮重合を促進させるための触媒体は、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸及びアンモニアから選ばれた1種であるが、特に塩酸、硝酸が好ましい。触媒量及び水は、加水分解・縮重合が十分に進行し、耐水性を満足するオーバーコート膜が得られるように添加すればよい。

【0022】有機溶媒は、アルキルシリケート及び水との相溶性や成膜状態を考慮した場合、エタノール単独またはエタノールにプロパノール、アセトン、ジメチルフォルムアミドから選ばれた少なくとも1種以上の溶媒を添加した混合溶媒が好ましい。有機溶媒を少なくとも60%以上含有させるのは、60%未満では塗膜形成後の膜が不均一となり、光透過率やヘイズ値などの満足できる光学特性が得られないためである。

【0023】アルキルシリケートをバインダーとするITO微粒子からなる透明導電膜を形成した基板上に、上記のようなアルキルシリケート、水、触媒及び有機溶媒から調整したオーバーコート溶液を塗布する方法は、スピンコート、スプレーコート、ディップコートなど均一塗布可能な方法であればいずれの方法でも良いが、膜厚制御性、均一及び平滑塗布性などの点から、特にスピンコートが好ましい。スピンコートの際には、100~180rpmの回転速度でスピンコートする。回転数は、膜厚を制御する一因であるため、所望とする膜厚を得るために適宜変更すればよいが、本発明の目的からすれば前記回転数が好ましい。塗膜形成し、乾燥したオーバーコート膜は、耐水性に優れた膜とするために120~200℃で焼成することが好ましい。焼成時間は、コーティング液組成や焼成温度によって適宜選択すればよいが、通常は10~60分で十分である。

【0024】さらに、乾燥及び焼成後の膜に対して紫外線照射を行う。照射時間は通常、10~60分で十分である。紫外線照射は、膜表面に残存する未反応アルコキシル基やシラノール基の加水分解・縮重合反応を促進させることによってシロキサン結合を形成させ、膜強度や水に対する優れた安定性を確保する効果をもたらす。従って、この効果が得られる限り、通常の紫外線照射装置を利用でき、且つ通常の照射条件を採用できる。

【0025】前述のように、CRT表面への電界シールド用ITO透明導電膜の焼成温度が200℃以下の低温であるため、焼成後の膜表面は部分的なシロキサン結合にすぎない。従って、膜表面から浸透した水によりITO導電膜の抵抗が上昇するといった現象が起こるが、上述のような紫外線照射により耐水性を十分満足する膜が形成できる。以上のようにすれば、耐水性に優れたオーバーコート膜を形成することができる。

【0026】

【実施例】次に本発明の実施例について述べる。

【0027】[ITO透明導電膜を被着した基板の作成] Sn含有量4.3%ITO粉末[住友金属鉱山株式会社製]を用いて調整し、エチルシリケート40[多摩化学工業株式会社製]を0.5%、H₂Oを0.1%、5%HC1を0.1%、エタノールを86.3%、ジアセトンアルコールを6.0%、ジメチルホルムアルミド(DMF)を4.3%及びN-メチル-2ピロリジノン(NMP)を1.2%含有する電界シールド液を用意した。

【0028】次に、ガラス基板(20×10cm、厚さ3mm)をアセトンで洗浄した後、30~60℃に加熱した。加熱した基板をスピンコーターにセット後、回転数180rpmで回転させつつ、前記電界シールド液を中央部から端部に移動させながらコーティングし、この状態で120秒保持することによってITO透明導電膜を成膜した。以下に記載の実施例及び比較例は、上記のようにしてITO透明電膜を形成した基板を用いて行った。

【0029】(実施例1) 45.1gのエタノールに、エチルシリケート40[多摩化学工業株式会社製]を8.4g、水を2.0g及び6%HC1を0.5g添加して、室温で30分攪拌することによってオーバーコート膜形成用コーティング液を調整した。次に、前記ITO透明導電膜を形成した基板上に、基板温度50℃、回転数180rpmのスピンコート条件下で前記コーティング液を塗布し、60秒保持した後、160℃で30分焼成を行った。さらに、紫外線照射を30分行うことによってオーバーコート膜を形成した。

【0030】(実施例2) 53.7gのエタノールに、エチルシリケート40[多摩化学工業株式会社製]を1.7g、水を0.5g及び6%HC1を0.1g添加して、室温で30分攪拌することによってオーバーコート膜形成用コーティング液を調整した。次に、前記ITO導電膜を形成した基板上に、基板温度48℃、回転数180rpmのスピンコート条件下で前記コーティング液を塗布し、60秒保持した後、180℃で30分焼成を行った。さらに、紫外線照射を15分行うことによってオーバーコート膜を形成した。

【0031】(実施例3) 39.0gのエタノールに、ジアセトンアルコールを4.1g、アセトンを9.4g、メチルシリケート51[多摩化学工業株式会社製]を2.6g、水を0.8g及び6%HC1を0.1g添加して、室温で30分攪拌することによってオーバーコート膜形成用コーティング液を調整した。このコーティング液を用いた以外は、実施例1と同様の方法にてITO導電膜上にオーバーコート膜を形成した。

【0032】(実施例4) 37.8gのエタノールに、オルトエチルシリケートを14.0g、水を3.4g及

This Page Blank (uspto)